

## INK JET RECORDING PAPER

**Veröffentlichungsnummer** JP11058938 (A)

**Veröffentlichungsdatum:** 1999-03-02

**Erfinder:** SAITO YOICHI

**Anmelder:** KONISHIROKU PHOTO IND

**Klassifikation:**

- **Internationale:** *B41M5/00; B41M5/50; B41M5/52; D21H27/00; B41M5/00; B41M5/50; D21H27/00*; (IPC1-7): B41M5/00; D21H27/00

- **Europäische:**

**Anmeldenummer:** JP19970226349 19970822

**Prioritätsnummer(n):** JP19970226349 19970822

Zusammenfassung von **JP 11058938 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide ink jet recording paper of high image quality capable of obtaining high ink absorbability, high glossiness and a sharp image, generating no undulation in a printing part and capable of being produced in low cost in recording paper having a void layer on its support as a recording layer. **SOLUTION:** An ink absorbing layer having a void layer with a film thickness of 10-20  $\mu\text{m}$  is provided on a water absorbable support with a thickness of 160  $\mu\text{m}$  or more and contains a hydrophilic binder and fine particles with a mean particle size of 100 nm or less. The fine particles are secondary flocculated particles of inorg. fine particles with an average primary particle size of 3-30 nm and the secondary flocculated particles of the inorg. fine particles are silica fine particles synthesized by a vapor phase method.

Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar — Worldwide

11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58938

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-226349

(71) 出願人

000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月22日

(72) 発明者

斎藤 洋一

東京都目野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 支持体上に空隙層を記録層として有する記録用紙において、高いインク吸収性、光沢性、および鮮明な画像が得られ、印字部にうねりの発生がなく、低コストで製造可能であり、かつ高画質のインクジェット記録用紙の提供。

【解決手段】 厚さが160 $\mu$ m以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が10～20 $\mu$ mの空隙層を有するインク吸収層を有し、該インク吸収層親水性バインダー及び平均粒径が100nm以下の微粒子を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚さが $160\mu\text{m}$ 以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が $10\sim 20\mu\text{m}$ の空隙層を有するインク吸収層を有し、該インク吸収層親水性バインダー及び平均粒径が $100\text{nm}$ 以下の微粒子を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 前記微粒子が平均1次粒径が $3\sim 30\text{nm}$ の無機微粒子の2次凝集粒子であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 前記無機微粒子の2次凝集粒子が気相法により合成されたシリカ微粒子であることを特徴とする請求項2に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 前記親水性バインダーがポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項5】 前記親水性バインダーに対する微粒子の量が重量比で $3\sim 8$ であることを特徴とする請求項4に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項6】 前記空隙層が硬膜剤により硬膜されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項7】 前記空隙層の空隙容量がインクジェット記録用紙 $1\text{m}^2$ 当たり $5\sim 15\text{ml}$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙に関し、特に低コストで製造可能であり、高画質で写真の風合いが得られるインクジェット記録用紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0003】その詳細は例えば、インクジェット記録技術の動向(中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行)に記載されている。

【0004】このインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録用紙(以下、単に、記録用紙ともいう。)としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだり

しないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでばやけないこと等が一般的には要求されている。

【0005】インクジェット記録用紙としては従来から種々の記録用紙が用いられている。例えば、普通紙、紙支持体上に親水性バインダーと無機顔料から成る層を塗設した各種の塗工紙(アート紙、コート紙、キャストコート紙等)、更にはこれらの紙、透明または不透明の各種のプラスチックフィルム支持体あるいは紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した各種の支持体上に記録層としてインク吸収性層を塗設した記録用紙が用いられている。

【0006】上記インク吸収性層としては、親水性バインダーを主体に構成されるいわゆる膨潤型のインク吸収性層と、空隙層を記録層中に持つ空隙型のインク吸収層に大きく分けられる。

【0007】膨潤型インク吸収性層の利点はインク溶媒(水及び高沸点有機溶媒)が完全に蒸発した後では非常に高い光沢性と高い最高濃度が得られる点にあるが、反面、インク吸収速度が後述する空隙型記録用紙に比べて遅く、高インク領域でビーディング等を起こしてザラツキの発生による画質が低下しやすい問題があり、更にインク溶媒、特に高沸点有機溶媒の蒸発が極めて遅いため印字後しばらくは親水性バインダー中に高沸点有機溶媒が残存して親水性バインダーが膨潤した湿潤状態に長期間置かれることに伴う問題がある。

【0008】具体的には印字後数時間、場合により数日間印字表面を強く擦ったり紙などを重ねることができない状況にある。

【0009】一方、空隙型のインク吸収性層は、記録層中に空隙を有するために高いインク吸収性を示す。このため、膨潤型に比較して高インク領域における画像のビーディングが起こりにくく高濃度域において画質の劣化が少ない。

【0010】また、空隙型のインク吸収性層は空隙容量がインク量に対して十分あれば、空隙構造中に有機溶媒が残存していたとしても、少なくとも表面は印字直後に見かけ上乾いた状態になり、表面に触れたりプリント同士を重ね合わせること等も一応可能となる。

【0011】この種のインク吸収性層としては、比較的高透明性の高い層が形成される点から低屈折率(特に約 $1.6$ 以下の屈折率が好ましい)でしかも粒径の小さな微粒子(特に $200\text{nm}$ 以下が好ましい)が好ましく用いられ、中でもかかる条件を満たすシリカ微粒子が空隙を効率良く形成し、しかも比較的高い光沢性が得られ、高い最高濃度の画像が得られることなどから特に好ましく用いられる。

【0012】そのような粒径の小さな無機微粒子をインクジェット記録用紙に使用する従来技術として、例えば、特開昭57-14091号、同60-219083

号、同60-219084号、特開平2-274857号、同4-93284号、同5-51470号、同7-179029号、同7-137431号、同8-25800号、同8-67064号および同8-118790号等の各公報に記載されているコロイダルシリカ、特公平3-56552号、特開昭63-170074号、特開平2-113986号、同2-187383号、同7-276789号、同8-34160号、同8-132728号及び同8-174992号等の各公報に記載されている気相法により合成された微粒子シリカ、例えば特公平3-24906号、同3-24907号、同6-98844号、同7-2430号、同121609号、特開昭60-245588号、特開平2-43083号、同2-198889号、同2-263683号、同8-112964号、同8-197832号および同8-258397号等に記載されている多孔質アルミナまたはその水和物、例えば、特開昭57-120486号、同57-129778号、同58-55283号、同61-20792号、同63-57277号、特開平4-250091号、同3-251487号、同4-250091号、同4-260092号および同7-40648号等に記載された微粒子炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0013】上記空隙型のインク吸収層を支持体上に有する記録用紙は、特に高い光沢性、高空隙率、高い最高濃度が得られる点で優れており、しかも比較的高い平面性の支持体を使用した場合に高い光沢面を持つ記録用紙が得られる。

【0014】特に、前記特開平8-174992号には表面光沢度が70%以上の不透明支持体上に平均1次粒子径10nm以下のシリカ粒子と水溶性樹脂を使用し、高い光沢度を得るインクジェット記録用紙が記載されている。

【0015】一方、カラーインクジェット記録で得られる画質を写真に近づけようとする試みが近年数多く行われている。

【0016】その中でドットに関する画質向上の最大のポイントはドット1個1個が肉眼で識別できないようにすることであり、そのためにインクを小液滴化すること、あるいは特にハイライト部でドットの識別を困難にするためドットの反射濃度を低くするため、低染料濃度のインクを併用すること等がポイントとなる。

【0017】このために打たれるインクの量は増加の傾向にあり、インクの吸収容量が不足し溢れることによる、画質や乾燥性の低下が見られるようになってきた。しかし、そのため空隙型のインク吸収性層を厚くすると、その皮膜の特性からクラックが発生しやすくなったり、乾燥能力から塗布スピードを低下したりして、製造コストが増大する等の課題が発生した。

【0018】記録用紙として普通紙、上質紙、あるいは

コート紙やキャストコート紙等を使うと支持体中にインクが浸透するため、インクの吸収容量としては満足するものもあるが、印字部分にうねりが発生して印字品質が大きく低下したり、光沢が低下したり、染料の支持体への浸透で最高濃度が出にくく鮮明な画像が得にくいという欠点があった。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態を鑑みてなされたものであり、支持体上に空隙層を記録層として有する記録用紙において、高いインク吸収性、光沢性、および鮮明な画像が得られ、印字部にうねりの発生がなく、低コストで製造可能であり、かつ高画質のインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0021】1. 厚さが160 $\mu$ m以上の吸水性支持体上に、乾燥膜厚が10~20 $\mu$ mの空隙層を有するインク吸収層を有し、該インク吸収層親水性バインダー及び平均粒径が100nm以下の微粒子を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0022】2. 前記微粒子が平均1次粒径が3~30nmの無機微粒子の2次凝集粒子であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0023】3. 前記無機微粒子の2次凝集粒子が気相法により合成されたシリカ微粒子であることを特徴とする前記2に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】4. 前記親水性バインダーがポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】5. 前記親水性バインダーに対する微粒子の量が重量比で3~8であることを特徴とする前記4に記載のインクジェット記録用紙。

【0026】6. 前記空隙層が硬膜剤により硬膜されていることを特徴とする前記1~5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0027】7. 前記空隙層の空隙容量がインクジェット記録用紙1m<sup>2</sup>当たり5~15mlであることを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0028】以下本発明を詳細に説明する。

【0029】本発明の吸水性支持体（以下、単に支持体ともいう）としては、所望の吸水性を有する物であればいかなるものでも使用できる。

【0030】例えば、一般の紙、合成紙、布、木材等からなるシートや板等を挙げることができるが、特に紙は基材自身の吸水性に優れかつコスト的にも優れるために最も好ましい。以下に紙支持体について説明する。

【0031】紙支持体としては、LBKP、NBKP等

の化学パルプ、GP、CGP、RMP、TMP、CTMP、CMP、PGW等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ、等の木材パルプを主原料としたものが使用可能である。また、必要に応じて合成パルプ、合成繊維、無機繊維等の各種繊維状物質も原料として適宜使用することが出来る。

【0032】上記紙支持体中には必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、湿潤紙力剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。サイズ剤としては高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等が、顔料としては炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等が、紙力増強剤としてはスターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等が、定着剤としては硫酸バンド、カチオン性高分子電解質等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0033】紙支持体は前記の木材パルプなどの繊維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で製造することができる。また、必要に応じて抄紙段階または抄紙後にスターチ、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理をしたり、各種コート処理をしたり、カレンダー処理したりすることも出来る。

【0034】本発明の支持体の厚さは種々検討した結果、写真の風合いを出すためには $160\mu\text{m}$ 以上が必要で、好ましくは $180\mu\text{m}$ 以上である。 $160\mu\text{m}$ 未満であると印字部分がうねり上になりやすく印字品質が低下することがある。

【0035】上限はプリンターの搬送性その他の取り扱い性からして $500\mu\text{m}$ である。

【0036】インク吸収層の乾燥膜厚は一般に被膜の空隙率や要求される空隙量により決まるが、本発明のインクジェット記録用紙では $10\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であることが必要である。 $10\mu\text{m}$ 未満であると、光沢性や最高濃度が低くなることがあり、 $20\mu\text{m}$ を越えると、空隙層の塗布後の乾燥時に皮膜が収縮する過程で、皮膜のクラックが発生しやすくなり、光沢性や平面性が劣化したリ、また、乾燥膜厚を上げるためには塗布量を多くすることが必要で、乾燥負荷が大きくなり生産性が悪くなるという欠点がある。

【0037】本発明においては、支持体上に親水性バインダー及び微粒子を含有する空隙層を記録層として少なくとも1層有する。

【0038】上記微粒子は光沢性、インク吸収性等の観点から平均粒径が $100\text{nm}$ 以下であることが必要であり、 $100\text{nm}$ 以下であれば従来のインクジェット記録用紙で公知の各種の無機または有機の固体微粒子を用いることができる。

【0039】また、上記微粒子は1次粒子の平均粒径が $3\sim 30\text{nm}$ である2次凝集粒子が好ましく、1次粒子の平均粒径が $6\sim 20\text{nm}$ が特に好ましい。

【0040】無機微粒子の例としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、シリカ微粒子、アルミナ、水酸化アルミニウム、ベーマイト水酸化アルミニウムまたはその水和物、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料が挙げられる。

【0041】一方、有機微粒子の例としては、例えばポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸メチル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンまたはこれらの共重合体、尿素樹脂またはメラミン樹脂等が挙げられる。

【0042】上記微粒子の中で、低屈折率( $1.3\sim 1.8$ )で平均粒径( $3\sim 30\text{nm}$ )の小さな無機微粒子が好ましく、例えばシリカ、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ベーマイト水酸化アルミニウムまたはその水和物等の微粒子が挙げられるが、より好ましくはシリカ微粒子である。

【0043】シリカ微粒子は製造法により乾式法と湿式法に大別されるが、この乾式法は気相法と同義である。気相法シリカ微粒子としては、ハロゲン化珪素の高温での気相法加水分解による方法(火炎加水分解法)およびケイ砂とコークスを電気炉でアークにより加熱還元気化しこれを空気酸化する方法(アーク法)が知られている。また、湿式法シリカとしては珪酸塩の酸分解により活性シリカを生成した後、適度に重合させて凝集・沈殿させて得られる。

【0044】本発明においてはシリカ微粉末の中でも、特に気相法により合成された無水シリカ微粒子が特に空隙率と強い皮膜強度が得られる点で好ましい。

【0045】上記無機微粒子の平均粒径は、光沢性、インク吸収性から、その1次粒子として $100\text{nm}$ 以下であることが必要で、該微粒子の2次凝集粒子の平均粒径は $30\text{nm}$ 以下であることが好ましい。

【0046】無機微粒子が気相法シリカ微粒子である場合には1次粒子の平均粒径が $3\sim 30\text{nm}$ であることが好ましく、特に $6\sim 20\text{nm}$ が最も好ましい。気相法シリカ微粒子は塗布液中で2次凝集してより大きな粒子を形成することができるが、この場合、2次凝集前の粒子の平均粒径は $0.03\sim 0.2\mu\text{m}$ が好ましい。

【0047】上記において無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、 $100$ 個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定したときのその直径で表したものである。

【0048】本発明の記録用紙において、上記無機微粒子と組み合わせて用いられる親水性バインダーとして

は、例えば、ポリビニルアルコールまたはその誘導体、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ゼラチン、ヒドロキシセルロース、カルボキシセルロース、プルラン、カゼイン、デキストラン等を用いることができるが、インクが含有する高沸点有機溶媒や水に対する膨潤性や溶解性が低い親水性バインダーを使用するのが印字直後の皮膜強度の点から好ましい。

【0049】本発明では特にポリビニルアルコールまたはその誘導体が好ましく、中でも平均重合度が1000以上のものが好ましく、最も好ましくは平均重合度が2000以上のポリビニルアルコールまたはその誘導体である。また、ケン化度は70～100%が好ましく、特に80～100%が最も好ましい。

【0050】上記親水性バインダーは2種以上併用することもできるが、この場合もポリビニルアルコールまたはその誘導体を少なくとも50重量%以上含有しているのが好ましい。

【0051】上記ポリビニルアルコール誘導体としては、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコールまたはノニオン変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0052】カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0053】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（3-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0054】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して通常0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

【0055】カチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は通常500～4000、好ましくは1000～4000が好ましい。

【0056】また、酢酸ビニル基のケン化度は通常60～100モル%、好ましくは70～99モル%である。

【0057】アニオン変性ポリビニルアルコールは例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号、および同63-307979

号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0058】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0059】本発明の記録用紙の空隙層の親水性バインダーに対する無機微粒子の比率は重量比で3倍以上であることが、高い空隙率と高い皮膜強度を得る上で必要である。3倍未満である場合には、空隙率が低下して十分なインク吸収容量が得られにくくなり、また、インクジェット記録後に、親水性バインダー中に残存する高沸点有機溶媒により皮膜の強度が低下しやすい。好ましい無機微粒子の親水性バインダーに対する比率は6以上であることが好ましい。

【0060】すなわち、空隙層の塗布後の乾燥時に皮膜が収縮する過程で、この問題は空隙層の剛性と、支持体表面の平面性が関係しておこり、この時の皮膜の剛性が高すぎるために、支持体表面の微小なうねりや凹凸により局所的に皮膜に微小なクラックが入るためであることがあり、本発明インクジェット記録用紙の親水性バインダーに対する無機微粒子の比率の上限は、通常8以下であることが好ましい。

【0061】本発明の記録用紙の空隙層中には前記親水性バインダーと架橋し得る硬膜剤を添加することは空隙層の造膜性の改良、皮膜の耐水性、および本発明の目的である印字後の皮膜強度を改善する点で好ましい。そのような硬膜剤としてはエポキシ基、エチレンイミノ基、活性ビニル基等を含有する有機硬膜剤、クロムみょうばん、ほう酸、あるいはほう砂等の無機硬膜剤が挙げられる。

【0062】親水性バインダーがポリビニルアルコールである場合には特に、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ系硬膜剤、ほう酸またはその塩、ほう砂が好ましい。ほう酸としてはオルトほう酸だけでなく、メタほう酸や次ほう酸等も使用出来る。

【0063】上記硬膜剤の添加量は上記親水性バインダー1g当たり通常1～200mg、好ましくは2～100mgである。

【0064】本発明のインクジェット記録用紙のインク受容性層側の任意の層中には、必要に応じて前記添加剤の他に各種の添加剤を含有させることが出来る。

【0065】例えば、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号

公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マツト剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0066】本発明の記録用紙のインク吸収性側の任意の構成層中には、画像の耐水化剤として特開昭56-84992号公報のポリカチオン高分子電解質、特開昭57-36692号公報の塩基性ラテックスポリマー、特公平4-15744号公報、特開昭61-58788号公報、同62-174184号公報等記載のポリアリルアミン、特開昭61-47290号公報記載のアルカリ金属弱酸塩等を一種以上用いることができる。

【0067】本発明の記録用紙をインクジェット記録用紙として使用する場合には、空隙容量として記録用紙1m<sup>2</sup>当たり5～15mlになる範囲に調整されることが好ましい。

【0068】空隙容量とは、空隙層の乾燥膜厚から空隙層中のバインダーや各種の充填剤等の固形分の容量の総量を差し引いた値である。例えば、無機微粒子（比重2.0）6g/m<sup>2</sup>と親水性バインダー（比重1.0）1g/m<sup>2</sup>、カチオン性ポリマー媒染剤（比重1.0）1g/m<sup>2</sup>からなる空隙層が、乾燥膜厚10μmであるときその空隙容量は下式の様にして5ml/m<sup>2</sup>と求められる。

$$【0069】10 - (6 \div 2.0) - (1 \div 1.0) - (1 \div 1.0) = 5$$

また、J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 51-87紙及び板紙の液体吸収性試験方法（ブリストー法）に記載された方法で記録用紙のインク吸収性側を測定した時、吸収時間が2秒における液体転移量（ml/m<sup>2</sup>）で表すこともできる。なお、この時使用する液体は純水（イオン交換水）であるが、測定面積の判別を容易にするために2%未満の水溶性染料を含有していても良い。

【0070】本発明のような吸水性支持体の空隙容量を測定するためには、前述のように乾燥膜厚から計算でだすか、インク吸収層をポリエチレンテレフタレートのような非吸水性支持体上に設け、前記ブリストー法で測定してもよい。

【0071】本発明の記録用紙は、前記した空隙層を有する記録層を2層以上有していても良く、この場合、2

層以上の空隙層の無機微粒子の親水性バインダーに対する比率はお互いに異なってもよい。

【0072】また、上記空隙層以外に、空隙層を有さず、インクに対して膨潤性の層を有していても良い。

【0073】このような膨潤層は空隙層の下層（支持体に近い側）あるいは空隙層の上層（支持体から離れた側）に設けても良く、更には空隙層が2層以上有る場合には空隙層の間に設けられても良い。かかる膨潤性層には通常親水性バインダーが用いられ、ここに用いられる親水性バインダーの例としては、前記空隙層に用いられる親水性バインダーが挙げられる。

【0074】本発明の記録用紙のインク吸収性層を有する側とは反対側にはカール防止や印字直後に重ね合わせた際のくっつきやインク転写を更に向上させるために種々の種類のバック層を設けることが好ましい。

【0075】バック層の構成は支持体の種類や厚み、インク吸収性層の構成や厚みによっても変わるが一般には親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。バック層の厚みは通常は0.1～10μmの範囲である。

【0076】また、バック層には他の記録用紙とのくっつき防止、筆記性改良、さらにはインクジェット記録装置内での搬送性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好ましく用いられるのは粒径が2～20μmの有機または無機の微粒子である。

【0077】以上の構成からなる本発明の記録用紙は例えば以下の方法によって得ることが出来る。まず、前記の空隙層形成用の材料を適当な溶媒、例えば水、アルコールあるいは各種有機溶媒に添加して塗布液を調製し、これを前記吸水性支持体に塗布し、乾燥させて空隙層とする。

【0078】上記空隙層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0079】塗布後の乾燥はいったん冷却して塗布液の粘度を増大させるかゲル化させてからかぜを吹き付けて乾燥させるのが好ましい。

【0080】塗布液温度は通常25～60℃であり、30～50℃が好ましい。冷却は塗布後の膜面温度が20℃以下、好ましく5～15℃になるようにするのが好ましく、その後の乾燥は20～60℃の風を吹き付けて乾燥するのが均一な膜面を得る点から好ましい。

【0081】塗布する湿潤膜厚は目的とする乾燥膜厚によって変わるが、通常50～300μm、好ましくは70～250μm、塗布速度は乾燥能力に大きく依存するが通常20～200m/分である。乾燥時間は通常2～10分である。

【0082】本発明のインクジェット記録用紙におけるインク記録面側の塗布固形分の量は通常5~40 g/m<sup>2</sup>、10~30 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0083】次に本発明の記録用紙をインクジェット記録用紙として使用する場合の水溶性インクについて以下に説明する。

【0084】水性インクは、通常は水溶性染料及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。水溶性染料としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できるが直接染料、または酸性染料が好ましい。

【0085】水性インクの溶媒は水を主体としてなるが、水性インクが乾燥した際に染料が析出してノズル先端やインク供給経路での目詰まりを防止するために、通常沸点が約120℃以上で室温で液状の高沸点有機溶媒が使用される。高沸点有機溶媒は水が蒸発した際に染料などの固形成分が析出して粗大析出物の発生を防止する作用を持つために水よりはるかに低い蒸気圧を有することが要求される一方、水に対して混和性が高い必要がある。

【0086】そのような目的で高沸点有機溶媒としては高沸点の有機溶媒が通常多く使用されるが、具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（平均分子量が約300以下）等のアルコール類が挙げられる。また、上記した以外にも、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等も使用できる。

【0087】これらの多くの高沸点有機溶媒の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0088】水性インクが含有するその他の添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。

【0089】水性インクは記録用紙に対する濡れ性を良好にするため及びインクジェットノズルからの吐出を安定化させる目的で、25℃において、通常25~50 dyne/cm、好ましくは28~40 dyne/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0090】また、水性インクの粘度は通常25℃にお

いて2~8 cP、好ましくは2.5~5 cPである。

【0091】水性インクのpHは通常4~10の範囲である。

【0092】インクノズルから吐出される最小インク液滴としては1~30×10<sup>-3</sup> mlの容量の場合、記録用紙上で20~60 μmの直径の最小ドット径が得られるので好ましい。このようなドット径で印字されたカラープリントは高画質画像を与える。好ましくは2~20×10<sup>-3</sup> mlの容積を有する液滴が最小液滴として吐出される場合である。

【0093】また、前記水性インクが、少なくともマゼンタおよびシアンについて、各々濃度が2倍以上異なる2種類の水性インクで記録する方式において、ハイライト部では低濃度のインクが使用されるためにドットの識別がしにくくなるが、本発明はかかる記録方式を採用した場合も適用できる。

【0094】本発明に用いられるインクジェット記録方法は、従来公知の各種の方式を用いることができ、その詳細はたとえば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0095】インクジェット記録方法において、最大インク量における高沸点有機溶媒量に対する空隙容量を3倍以上にする方法は高沸点有機溶媒のインク中の比率を下げる、最大吐出インク量を出るだけ少なくする、記録用紙の空隙容量を膜厚を出るだけ多くする等の方法を適宜組み合わせることで最適な条件を設定し選択することによって実現できる。

【0096】以上、本発明の記録用紙をインクジェット用の記録用紙として説明してきたが、本発明の記録用紙は、インクジェット記録以外にも、感熱転写方式（熱溶融性のインクを含有する記録材料をインクシート支持体側から加熱して溶融させて記録させるいわゆる溶融型熱転写方式、および昇華型染料と高軟化性樹脂からなる記録材料溶融型熱転写方式と同様に加熱して記録するいわゆる昇華型熱転写方式）用の記録用紙および電子写真方式等の記録用紙にも適用できる。

【0097】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

【0098】実施例1

原料パルプとしては、フリーネス(C.S.F)350 mlのLBKP100重量部を使用し、填料としてカオリン（土屋カオリン）を10重量部加え、更にサイズ剤として強化ロジンサイズ剤（コロパールCS、星光化学工業（株）製）0.15重量部、硫酸バンド1重量部を添加して抄紙機により抄紙して坪量160 g/m<sup>2</sup>、膜厚180 μmの支持体-1を得た。

【0099】次に以下の塗布液-1を調製し、湿潤膜厚



が80 $\mu$ mになるようにして塗布した。乾燥条件は皮膜温度が15℃以下になるように30秒以内に急速に冷却し50℃の風で3分間乾燥させて記録用紙1とした。このようにして形成される空隙層の乾燥膜厚は15 $\mu$ mで

#### 塗布液-1

シリカ分散液微粒子(1)	450ml
カチオン性ポリマー(2)	12g
エタノール	35ml
n-プロパノール	10ml
酢酸エチル	5ml
ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製PVA203)	0.1g
ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製PVA235)	12g
ホウ酸	2.0g
ホウ砂	1.0g

シリカ微粒子分散液(1): 日本アエロジル株式会社製アエロジル200(平均1次粒径12nm気相法シリカ微粒子)の80gを純水400ml中に添加し乳化分散機で分散した後全量を純水で450mlに仕上げる。この記録用紙の顕微鏡観察から2次凝集粒子の大きさは約65nmであった。

【0101】カチオン性ポリマー(2) 平均分子量1000

次に、塗布液-1のシリカ微粒子を平均1次粒径30nm及び40nmの気相法シリカ微粒子(それぞれ日本アエロジル株式会社製アエロジル50及びOX50)に変えた以外同様にして記録用紙2、記録用紙3を作成した。これらの記録用紙の顕微鏡観察から2次凝集粒子の大きさはそれぞれ約81nm、85nmであった。

【0102】また、塗布液-1のシリカ微粒子を平均1次粒径15nmの気相法シリカ・アルミナ複合微粒子(日本アエロジル株式会社製アエロジルMOX170)に変えた以外は同様にして記録用紙4を作成した。この記録用紙の顕微鏡観察から2次凝集粒子の大きさは約75nmであった。

【0103】また、塗布液-1のシリカ微粒子を平均1次粒径15nmのコロイダルシリカ(日産化学工業株式会社製ST-O、固形分濃度20%)に変えた以外は同様にして記録用紙5を作成した。この記録用紙の顕微鏡観察から2次凝集粒子の大きさは約77nmであった。

【0104】比較例として、塗布液-1のシリカ微粒子を平均1次粒径300nmのシリカゾル(日産化学工業株式会社製MP-3040、固形分濃度40%)に変えた以外は同様にして記録用紙6を作成した。この記録用紙の顕微鏡観察から2次凝集粒子の大きさは約150nmであった。

【0105】得られた記録用紙について以下の項目につ

あった。

【0100】以下に塗布液-1の組成を記した(添加量は塗布液1L当たりの量で示す)

いて評価した。

【0106】(1) 塗布後のひび割れ

100cm<sup>2</sup>当たりのひび割れ個数を数えた。

【0107】(2) 空隙容量

市販の下引済みポリエチレンテレフタレートフィルムに記録用紙と同様にしてインク吸収層を塗布乾燥して測定用試料を作成。熊谷理機工業株式会社製、Bristow試験機II型(加圧式)を使用し、接触時間2秒間における転移量(ml/m<sup>2</sup>)を空隙容量として求めた。

【0108】(3) 初期インク吸収性

空隙容量を測定したのと同じ試験機を用い、記録用紙の接触時間が0.5秒における転移量(ml/m<sup>2</sup>)から初期インク吸収性を求めた。用いたインクはC. I. Acid Red 51の1.5%水溶液である。

【0109】(4) 光沢度

日本電色工業株式会社製変角光度計(VGS-101DP)で75度鏡面光沢を測定した。

【0110】(5) 最高濃度

セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンターMJ5000Cを用い、イエロー、マゼンタおよびシアンのベタ印字を行い、反射濃度をそれぞれ青、緑、赤の単色光にて測定した。

【0111】(6) 印字後のうねり

うねりは印字後のシート面を肉眼により下記基準で判定した。品質上問題にならないのはA及びBである。

【0112】

A: うねりは判らず、美観を損なわない

B: うねりは小さく、美観を損なうことはない

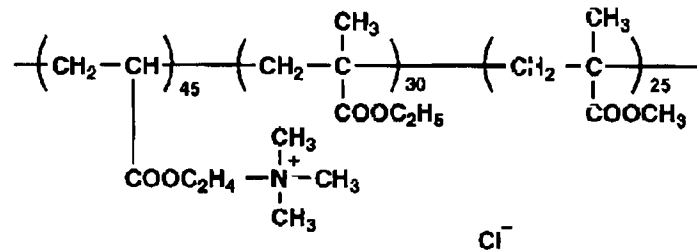
C: うねりは大きく、美観を損なう。

【0113】表1に評価結果を記す。

【0114】

【化1】

## カチオン性ポリマー(2)



【0115】

【表1】

記録用紙	乾燥膜厚	塗布後 ビツル	空隙 容量	インク 吸収性	最高濃度			光沢度	うねり
					Y	M	C		
1(本発明)	15	5	10.2	6.3	1.85	2.02	2.15	60	A
2(本発明)	14	3	9.1	6.0	1.72	1.87	2.01	45	A
3(本発明)	14	2	8.6	5.8	1.66	1.81	1.93	37	B
4(本発明)	13	3	7.2	4.5	1.80	1.93	2.02	50	A
5(本発明)	11	6	5.1	3.2	1.71	1.86	1.96	46	A
6(比較例)	10	41	6.0	4.2	1.51	1.70	1.81	21	B

【0116】表1の結果から100nm以下の微粒子を含有する空隙層、好ましくは平均1次粒径が3~30nmの微粒子を含有する空隙層をインク吸収層として設けることによって、十分な空隙容量とインク吸収性が得られ最高濃度、光沢度が良好なことがわかる。一方、粒径の大きい記録用紙6では光沢度が大きく劣化しており、最高濃度が大きく低下した。以上より、本発明の記録用紙は高画質な画像形成が可能となることが分かる。

## 【0117】実施例2

塗布液-1のポリビニルアルコール(PVA)の量を表2のように変え、乾燥膜厚が15μmになるように塗布した以外は実施例1と同様にして記録用紙を作成した。

【0118】表3に評価結果を記す。(実施例1と同様の評価方法で評価した)

## 【0119】

【表2】

記録用紙	PVA203	PVA235	シカ/PVA重量比
1(本発明)	0.1g	12.0g	6.6
7(本発明)	0.1g	32.0g	2.5
8(本発明)	0.1g	26.5g	3.0
9(本発明)	0.1g	9.9g	8.0
10(本発明)	0.1g	7.9g	10.0

## 【0120】

【表3】

記録用紙	塗布後 ビツル	空隙 容量	インク 吸収性	最高濃度			光沢度	うねり
				Y	M	C		
1(本発明)	5	10.2	6.3	1.85	2.02	2.15	60	A
7(本発明)	1	6.8	4.0	1.87	2.04	2.14	65	B
8(本発明)	3	8.9	5.5	1.87	2.04	2.14	65	A
9(本発明)	9	10.5	6.9	1.82	2.01	2.13	58	A
10(本発明)	12	12.1	8.0	1.70	1.91	1.99	43	B

【0121】表3の結果からシリカ微粒子/PVA重量比が2.5になると空隙容量、吸収性はやや低下し、逆に10になると特に塗布後のひび割れの発生がやや増加

が見られたが、本発明の記録用紙はいずれも十分な空隙容量とインク吸収性が得られ、最高濃度、光沢度も良好で、高画質な画像を形成することが可能となることが分

かる。

【0122】実施例3

塗布液-1を実施例1と同様にして、空隙層の乾燥膜厚が8、10、20、25 $\mu$ mになるように塗布し、記録用紙11、12、13、14を作成した。

【0123】また、塗布液-1のポリビニルアルコールをポリビニルピロリドン(K-90)に変える以外は実施例1と同様にして記録用紙-15を作成した。

【0124】また、塗布液-1のホウ酸、ホウ砂を添加せず塗布し、記録用紙16を作成した。

【0125】また、塗布液-1のポリビニルアルコール量を記録用紙7と同様にして空隙層の乾燥膜厚が10 $\mu$ mになるように記録用紙17を作成した。

【0126】空隙層の乾燥膜厚を20 $\mu$ mに変える以外は記録用紙10と同様にして記録用紙18を作成した。

【0127】また、支持体-1の膜厚150 $\mu$ mに変える以外は記録用紙1と同様にして記録用紙19を作成した。

【0128】

【表4】

記録用紙	乾燥膜厚	塗布後 ビニル	空隙 容量	インク 吸収性	最高濃度			光沢度	うねり
					Y	M	C		
11(比較例)	8	3	5.3	3.4	1.57	1.71	1.90	42	C
12(本発明)	10	4	6.8	4.4	1.86	2.03	2.16	58	B
13(本発明)	20	7	13.7	9.0	1.83	2.01	2.13	61	A
14(比較例)	25	38	19.1	13.0	1.50	1.65	1.81	34	A
15(本発明)	13	13	7.0	3.9	1.71	1.85	2.00	49	B
16(本発明)	14	19	13.9	12.0	1.75	1.96	2.04	41	B
17(本発明)	10	2	4.1	2.8	1.76	1.95	2.02	62	B
18(本発明)	20	18	16.1	13.0	1.62	1.88	1.97	41	B
19(比較例)	15	6	10.2	6.3	1.83	2.01	2.14	59	C

【0129】表4の結果から乾燥膜厚が薄い記録用紙11は支持体へのインク染料の拡散が多くなり最高濃度の低下が見られ、印字後のうねりも劣化する。逆に乾燥膜厚が厚い記録用紙14は塗布後のひび割れが多発し、最高濃度、光沢度の低下が大きい。更に、支持体の薄い記録用紙19は印字後のうねりが大きく品質上問題である。一方、本発明の記録用紙は十分な空隙容量とインク吸収性、最高濃度、光沢度が得られ高画質な画像を形成

することが可能となることがわかる。

【0130】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインクジェット記録用紙は支持体上に空隙層を記録層として有する記録用紙において、高いインク吸収性、光沢性、および鮮明な画像が得られ、印字部にうねりの発生がなく、低コストで製造可能であり、かつ高画質の画像が得られ優れた効果を有する。